

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-278911

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 F 8/12
2/06
16/06

識別記号

MGG
MBA
MKV

庁内整理番号

7167-4J
7224-4J
8620-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 超低分子量ポリビニルアルコールの製造法

⑯ 特 願 昭62-113123

⑰ 出 願 昭62(1987)5月9日

⑱ 発 明 者 大 石 司 京都府向日市物集女北の口63-2

⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 大石 征郎

明 細 書

1 発明の名称

超低分子量ポリビニルアルコールの製造法

2 特許請求の範囲

(1) 重合時の温度の下で $2 \times 10^{-4} \sim 2.000 \times 10^{-4}$ の連鎖移動定数 C_s を持つ溶媒中で酢酸ビニルモノマーを重合し、ついで得られたポリ酢酸ビニルをケン化することにより超低重合度ポリビニルアルコールを製造するにあたり、前記重合を、酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みしながら行うことを特徴とする超低分子量ポリビニルアルコールの製造法。

(2) 酢酸ビニルモノマーの逐次仕込みを、少なくとも主重合期間を通じて行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(3) 主重合期間が、最終的に得られるポリ酢酸ビニルの少なくとも90%が生成する期間である特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(4) 主重合期間を通じて、系の溶媒と酢酸ビニルモノマーとの重量比 S/M の変動を 3.0倍以内

に保つように酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みすることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(5) 主重合期間を通じて、系の溶媒と酢酸ビニルモノマーとの重量比 S/M の変動を 2.0倍以内に保つように酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みすることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(6) 主重合期間を通じて、系の溶媒と酢酸ビニルモノマーとの重量比 S/M の変動を 1.5倍以内に保つように酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みすることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(7) 重合時の温度の下で $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.00 \times 10^{-4}$ の連鎖移動定数 C_s を持つ溶媒中で酢酸ビニルモノマーを重合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(8) 逐次仕込みを調下仕込みにより行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(9) 超低重合度ポリビニルアルコールの数平均

分子量 \overline{M}_n が13200以下で、重量平均分子量 \overline{M}_w と数平均分子量 \overline{M}_n との比 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が3.0以下である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(10) $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が2.5以下である特許請求の範囲第9項記載の製造法。

(11) \overline{M}_n が4400以下である特許請求の範囲第9項記載の製造法。

(12) \overline{M}_n が3100以下である特許請求の範囲第9項記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、均一な分子量分布を有する超低分子量ポリビニルアルコールを製造する方法に関するものである。

従来技術

従来、乳化分散剤、熱可塑性樹脂の改質剤、接着剤、糊剤などの用途には、数平均分子量が22000前後（数平均重合度で500前後）の比較的分子量の低いポリビニルアルコールが用いられていたが、これらの用途に数平均分子量が

13200以下（数平均重合度で300以下）の超低分子量ポリビニルアルコールを用いれば、さらに好ましい結果が得られることが期待できる。

ところが、数平均分子量が13200以下というような極めて低い分子量のポリビニルアルコールは、通常の重合法によっては取得できない。そこで、超低分子量（超低重合度）ポリビニルアルコールを得るべく、次に述べるような提案がなされている。

特開昭51-87594号公報には、連鎖移動定数の大きいアルコール中で酢酸ビニルを重合して得られる平均重合度200以下のポリ酢酸ビニルの重合液を、加熱下に溶剤を追い出し、溶融状態のポリ酢酸ビニルを無水メタノールと混合溶解せしめ、このメタノール溶液にアルカリを加えて脱酢酸化を行う方法が開示されている。この方法にあつては、連鎖移動定数の大きいアルコールとしてエチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどを用い、これらの

アルコール、酢酸ビニルおよび重合触媒を反応器に一括仕込みして重合を行っている。

特開昭57-28121号公報には、酢酸ビニルをメタノール中で回分式溶融重合法により重合せしめる方法において、連鎖移動剤としてメルカプタン類を使用すると共に該メルカプタン類を重合開始前に特定量重合系に加え、重合が実質的に開始したら更に前記メルカプタンを連続的に重合系に供給しながら酢酸ビニルを重合せしめる方法が開示されている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、連鎖移動定数の大きいアルコール、酢酸ビニルおよび重合触媒を反応器に仕込んで重合を行う方法によっては、平均重合度200以下というような超低重合度ポリビニルアルコールは得られるものの、その重合度分布が広くなるという問題点がある。

また、酢酸ビニルをメタノール中で回分式溶融重合法により重合せしめる方法において、連鎖移動剤としてのメルカプタン類を重合開始前に特定

量重合系に加え、重合が実質的に開始したら更に前記メルカプタンを連続的に重合系に供給しながら酢酸ビニルを重合せしめる方法は、メルカプタンの消費速度が速いため、極めて厳密なコントロールが必要になるという不利がある。すなわち、滴下時期または滴下量のわずかの違いによっても得られる重合度が大きく振れ、たとえば、一時的にでも系内のメルカプタン濃度が下がると極端に重合度の大きなポリマーが生成する。

本発明は、このような状況に鑑み、均一な分子量分布を有する超低分子量ポリビニルアルコールを工業的に有利に製造する方法を提供することを目的になされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明の超低分子量ポリビニルアルコールの製造法は、重合時の温度の下で $2 \times 10^{-4} \sim 2000 \times 10^{-4}$ の連鎖移動定数 C_0 を持つ溶媒中で酢酸ビニルモノマーを重合し、ついで得られたポリ酢酸ビニルをケン化することにより

超低重合度ポリビニルアルコールを製造するにあたり、前記重合を、酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みしながら行うことを特徴とするものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の方法は、溶媒中で酢酸ビニルモノマーを重合する重合工程と、それにより得られたポリ酢酸ビニルをケン化するケン化工程からなる。

重合工程

酢酸ビニルモノマーの重合に際し用いる溶媒としては、重合時の温度の下で $2 \times 10^{-4} \sim 2000 \times 10^{-4}$ 、好ましくは $10 \times 10^{-4} \sim 5000 \times 10^{-4}$ の連鎖移動定数 C_s を持つ溶媒が用いられる。

このような溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、ペンタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミドなどがあげられ、殊に、イソブ

行っても、誘導期間を経過してから行ってもよい。

酢酸ビニルモノマーの逐次仕込みは、少なくとも主重合期間を通じて行う。主重合期間とは、最終的に得られるポリ酢酸ビニルの少なくとも90%が生成する期間を言い、通常は重合の初期または／および重合の追い込み時を除く期間を指す。

そして本発明においては、主重合期間を通じて、系の S/M の変動を3.0倍以内、望ましくは2.0倍以内、さらに望ましくは1.5倍以内に保つように酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みする。主重合期間の S/M の変動が上記許容値を越えると、生成ポリ酢酸ビニルの分子量が大きくなったり、分子量分布が広くなったりするため、所期の目的を達成できなくなる。ただし、主重合期間とは最終的に得られるポリ酢酸ビニルの少なくとも90%が生成する期間を言うので、 S/M が一時的に上記許容値からはずれる場合を本発明の範囲外とするものではない。

ロパノールおよびメチルエチルケトンが好適である。

重合に際しては、まず反応器に溶媒（またはこれと酢酸ビニルモノマー）を初期仕込みする。初期仕込み時の溶媒と酢酸ビニルモノマーとの重量比 S/M は0.1以上の任意の値に設定する。溶媒のみを初期仕込みすることでもできる。初期仕込み時の S/M が0.1未満では、超低重合度のポリマーが得られない上、重合熱の除去、重合終了後の残存酢酸ビニルモノマーの除去などの点でも不利となる。

初期仕込みに際しては、重合触媒の仕込みも行う。重合触媒としては通常のラジカル重合触媒がいずれも用いられる。

このような初期仕込みを行った後、重合の進行に合わせて酢酸ビニルモノマーの逐次仕込みを行う。酢酸ビニルモノマーの逐次仕込みは、最初の誘導期間（実質的な重合がはじまるまでの期間で、系中の微量不純物により重合触媒が消費される期間であると解される。）の経過を待たずに

酢酸ビニルモノマーの逐次仕込みは、好ましくは滴下仕込みによりなされる。場合により、分割仕込みを採用または滴下仕込みと併用することもできる。

重合温度は任意に設定しうるが、55～90℃で、特に80℃前後から85℃前後の温度が好ましい。

反応時間は、2～40時間、特に4～30時間とすることが多い。

重合反応終了後は、必要に応じて系内の溶媒および残存酢酸ビニルモノマーを除去する。

ケン化工程

上記で得られたポリ酢酸ビニルをアルカリケン化または酸ケン化することにより、目的とする超低分子量ポリビニルアルコールが取得される。

本発明においては、上記重合条件を選ぶことにより、得られる超低分子量ポリビニルアルコールの数平均分子量 \overline{M}_n が13200以下（数平均重合度で300以下）、好ましくは4400以下（数平均重合度で100以下）、さらに好まし

くは3100以下(数平均重合度で70以下)で、重量平均分子量 \overline{M}_w と数平均分子量 \overline{M}_n との比 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が3.0以下、特に2.5以下となるようにする。

用途

このようにして得られた超低重合度ポリビニルアルコールは、乳化分散剤、熱可塑性樹脂の改質剤、接着剤、繊維加工剤、糊剤、紙加工剤、塗料をはじめ、種々の用途に好適に使用しうる。

作 用

主重合期間を通じて酢酸ビニルモノマーの逐次仕込みを重合速度に応じて行くと、消費される酢酸ビニルモノマーと添加する酢酸ビニルモノマーの割合がほぼ均衡する。この際、消費量と添加量との間に若干の差異があっても、その差異がある範囲内であれば許容される。

一例として、初期仕込みする酢酸ビニルモノマーをA(kg)、初期仕込みする溶媒をB(kg)、生成するポリ酢酸ビニルをC(kg/hr)、滴下する

酢酸ビニルモノマーをC'(kg/hr)、経過時間をt(hr)とすると、時間tにおけるS/Mは

$$S/M = B(A + C't - Ct)$$

で表わされる。

S/Mが所定の範囲内になるように酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みすることは容易である。

重合反応進行中のS/Mのコントロールは、上記のように容易である上、許容範囲が比較的広いので、厳密なコントロールを行わなくても目的とする重合度、重合度分布が得られる。

なお、溶媒としてイソプロパノールなど連鎖移動定数C_sの大きいものを用いても、酢酸ビニルモノマーを一括仕込みして重合を行うと、重合進行と共に系のS/Mは当初に比し極端に大きくなるため、超低分子量のポリマーは得られても、その分子量分布が広くなる。

また、連鎖移動剤を滴下仕込みする方法によっては、連鎖移動剤の添加量および添加時期のわずかの違いによっても得られる重合度が大きく振れる。

実施例

次に実施例をあげて本発明の製造法をさらに説明する。

実施例1

10L容の反応容器に、イソプロパノール(80℃におけるC_s = 30 × 10⁻⁴) 1070g、酢酸ビニルモノマー1000gおよび開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル5gを仕込み、系を温度80℃に保って反応を行った。

予備的実験から、重合反応の開始は3分後、ポリマー生成速度は300g/kgであることを見出していたので、3分経過後から300g/hrの割合で9.5時間酢酸ビニルモノマーを滴下仕込みしながら重合を行った。系のS/Mは、全重合期間を通じてほぼ1.07の一定値に保たれた。

最終重合率は78%、ポリ酢酸ビニルの収率(全仕込みモノマー成分に対する生成ポリマーの割合、以下同様)は61%であった。

重合反応物からイソプロパノールを除去した

後、メタノール溶液となし、ついで常法によりアルカリケン化してポリビニルアルコールを得た。

得られたポリビニルアルコールの一部を再アセチル化し、ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィー(GPC)により求めたポリ酢酸ビニルの数平均分子量 \overline{M}_n' と重量平均分子量 \overline{M}_w' より、ポリビニルアルコールの数平均分子量 \overline{M}_n と重量平均分子量 \overline{M}_w を求めた。

結果を第1表に示す。なお、測定は下記の条件で行った。

機 器：ベックマン・ジャパン株式会社製のModel 931 システム、および昭和電工株式会社製の示差屈折率検出器Shodex RI SE-51

カラム：昭和電工株式会社製のShodex GPC A-80R × 2

溶 媒：テトラヒドロフラン

温 度：23 ± 1℃

比較例1

10ℓ容の反応容器に、イソプロパノール（80℃における $C_s = 30 \times 10^{-4}$ ）2230g、酢酸ビニルモノマー1000gおよび開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル5gを一括仕込みし、系を温度80℃に保って10.5時間重合反応を行った。

最終重合率は90%、ポリ酢酸ビニルの収率は28%であった。

実施例1の場合と同様にして測定した分子量およびその分布を第1表に併せて示す。

第 1 表

	実施例 1	比較例 1
数平均分子量 \overline{M}_n	2480	2480
重量平均分子量 \overline{M}_w	5410	9350
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.2	3.8

第1表から、溶媒として連鎖移動定数の大きいイソプロパノールを用いることにより、比較例1

ブリングした。

このサンプルを用いてその中のポリ酢酸ビニルを常法によりアルカリケン化し、得られたポリビニルアルコールを再アセチル化し、GPCにより分子量を実施例1の場合と同じ条件で求めた。

結果を第2表に示す。表中、VAcとあるのは酢酸ビニルモノマー、PVAcとあるのはポリ酢酸ビニルである。

第 2 表

	経過時間			
	1 hr	3 hr	9 hr	15 hr
VAc 合計仕込み量 (g)	1300	1800	3700	5500
生成 PVAc(g)	300	800	2700	4500
系の S / M	1.0	1.0	1.0	1.0
\overline{M}_n	2840	2850	2820	2820
\overline{M}_w	5800	5830	5750	5620
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.2	2.2	2.2	2.2

および実施例1のいずれの場合もほぼ同じ数平均分子量の超低分子量ポリビニルアルコールが得られるが、一括仕込み法を採用し、系のS/Mが経時的に増大している比較例1においては分子量分布が広く、一方、逐次仕込み法を採用し、系のS/Mを起始当初と同じ値に保っている実施例1においてはそれが狭いことがわかる。

また、実施例1のポリ酢酸ビニルの収率は81%で、比較例1の28%に比し2倍以上であり、実施例1においては効率的に超低分子量ポリビニルアルコールが得られることが明らかである。

実施例 2

10ℓ容の反応容器に、イソプロパノール（80℃における $C_s = 30 \times 10^{-4}$ ）1000g、酢酸ビニルモノマー1000gおよび開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル5gを仕込み、系を温度80℃に保って反応を行った。

3分経過後から重合反応が開始したので、この時点から300g/hrの割合で酢酸ビニルモノマーを滴下仕込みし、経時的に反応混合物2g宛サン

実施例 3

イソプロパノールをメチルエチルケトン（80℃における $C_s = 70 \times 10^{-4}$ ）に代えたほかは実施例2と同様にして実験を行った。

結果を第3表に示す。

第 3 表

	経過時間		
	1 hr	3 hr	9 hr
VAc 合計仕込み量 (g)	1300	1800	3800
生成 PVAc(g)	300	720	3070
系の S / M	1.0	0.83	1.2
\overline{M}_n	1080	1080	1080
\overline{M}_w	2230	2300	2270
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.1	2.1	2.1

発明の効果

本発明の方法によれば、超低分子量ポリビニルアルコールが得られるだけでなく、その分子量分布が極めて狭くなる。

しかも、重合反応進行中のS/Mのコントロールは容易である上、連鎖移動剤の場合とは異なり、厳密なコントロールを必要としない。従って、安定して目的ポリマーが得られるので、工業性に富む。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

代理人 弁理士 大石 征 郎

